

534,974

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 6 月 10 日 (10.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/048427 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08F 290/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014568
- (22) 国際出願日: 2003 年 11 月 14 日 (14.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2000-344929
2002 年 11 月 28 日 (28.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).
- (71) 出願人 および
- (72) 発明者: 福井 祥文 (FUKUI, Yoshifumi) [JP/JP]; 〒560-0085 大阪府 豊中市 上新田 2-2 1-1-9 0 5 Osaka (JP).
- (74) 共通の代表者: 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYISOBUTYLENE/POLYOLEFIN COPOLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリイソブチレン-ポリオレフィン共重合体とその製造方法

(57) Abstract: A copolymer comprising a polyisobutylene-*graft*-polyolefin and/or a polyisobutylene-*block*-polyolefin; an efficient process for producing the copolymer; and a composition containing the copolymer. The copolymer is efficiently obtained by cationically polymerizing one or more monomers consisting mainly of isobutylene in the presence of a polyolefin macromonomer terminated by vinylidene.

(57) 要約: ポリイソブチレン-グラフト-ポリオレフィン及び/またはポリイソブチレン-ブロック-ポリオレフィンからなる共重合体、その効率的な製造方法、およびそれら共重合体を含む組成物を提供する。この共重合体は、ビニリデン末端のポリオレフィンマクロモノマー存在下に、イソブチレンを主体とするモノマーをカチオン重合することにより、効率よく得られる。

WO 2004/048427 A1

明細書

ポリイソブチレンーポリオレフィン共重合体とその製造方法

5 技術分野

本発明は、ビニリデン末端のポリオレフィンマクロモノマー存在下に、イソブチレンを主体とするモノマーを（リビング）カチオン重合することにより得られる、新規なポリイソブチレンーポリオレフィン共重合体とその製造方法に関する。

10 背景技術

ポリイソブチレンーグラフトーポリオレフィンやポリイソブチレンーブロックーポリオレフィンの効率的な合成法は未だ確立されていない。

上記グラフトコポリマーの合成法としては、ポリイソブチレン（PIB）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（XIIR）等とポリオレフィン、代表的に
15 ポリプロピレンとの溶融グラフト反応が一般的に考えられるが、界面反応のためにグラフト効率はそれほど高くない。

上記ブロックコポリマーの合成法としては、Plast. Massy（1970）、3, 11-13に、チーグラナーナッタ触媒を用いた直接ブロック共重合が報告されているが、イソブチレンの含有量は4～4.8%と低含有量に制限がある。また、特表平10-504048において、メタロセン触媒を用いたエチレン（プロ
20 ピレンの実施例はなし）とイソブチレンとの直接ブロック共重合が報告されているが、ホモポリマーとブロックコポリマーとの混合物が存在し、ブロック効率はそれほど高くない。なお、ポリプロピレンーグラフトーポリイソブチレンは、ポリイソブチレンマクロモノマー存在下に、プロピレンの配位重合を行うことにより効率的
25 に得られているが（特願2002-176998、特開平10-316711、特開昭49-30462）、ポリイソブチレンーグラフトーポリプロピレンは得られない。

発明の開示

本発明の課題は、ポリイソブチレンーグラフトーポリオレフィン及び／またはポリイソブチレンーブロッカーポリオレフィンの効率的な合成法を提供することである。さらにはそれら共重合体を含有する組成物、およびそれら共重合体の製造方法を提供することにある。

上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討した結果、本発明を完成するにいたった。即ち本発明は、ビニリデン末端のポリオレフィンマクロモノマー存在下にカチオン重合を行い、イソブチレンを主体とする重合体セグメントを生成させることにより得られるポリイソブチレンーポリオレフィン共重合体に関する。

好ましい実施態様としては、カチオン重合が、リビングカチオン重合であることを特徴とするポリイソブチレンーポリオレフィン共重合体に関する。

さらに好ましい実施態様としては、ビニリデン末端のポリオレフィンマクロモノマーが、ビニリデン末端のポリプロピレンマクロモノマーであることを特徴とするポリイソブチレンーポリオレフィン共重合体に関する。

さらには、ポリイソブチレンーポリオレフィン共重合体と、ポリオレフィン系樹脂を含有することを特徴とする組成物に関する。

好ましい実施態様としては、ポリオレフィン系樹脂がポリプロピレン、プロピレンランダム共重合体のいずれかであることを特徴とする組成物に関する。

さらには、ポリイソブチレンーポリオレフィン共重合体の製造方法に関する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、ビニリデン末端のポリオレフィンマクロモノマー存在下に、イソブチレンを主体とするモノマーを（リビング）カチオン重合することにより得られる、新規なポリイソブチレンーポリオレフィン共重合体である。より詳細には、ポリイソブチレンーグラフトーポリオレフィン共重合体及び／またはポリイソブチレンーブロッカーポリオレフィン共重合体である。

（ビニリデン末端のポリオレフィンマクロモノマー）

本発明のビニリデン末端のポリオレフィンマクロモノマーを得るには、特開昭

58-19309、J. Am. Chem. Soc. (1984), 106, 63

55-6364、US4668834、Macromolecules (1988), 21, 617-622、Polymer (1989), 30 (3), 428-431、J. Am. Chem. Soc. (1992), 114, 1025-1032、高分子論文集 (1992), 49, 847-854に準じた方法を用い
5 いればよいが、これのみに制限されない。このような方法を用いれば、比較的効率的にビニリデン末端のポリオレフィンマクロモノマーを得ることができる。

本発明でいうビニリデン末端とは、下記一般式 (1) であらわされる基をいう。



10 (式中Rは、水素原子または炭化水素基を示す)

Rはカチオンとの反応のしやすさから、特にメチル基が好ましい。

触媒としては、メタロセン触媒、具体的には、ジルコノセンジクロリド、ジルコノセンジメチル、ハフノセンジクロリド、ハフノセンジメチル、チタノセンジクロリド、チタノセンジメチル等を用いる。モノマーとしてプロピレンを使用した場合、非晶性ポリプロピレンが得られる。シクロペンタジエニル環は置換基や架橋構造を有していてもよいが、シクロペンタジエニル環の有する置換基や架橋構造によっては、結晶性ポリプロピレンが得られる。本発明では、特に非晶性ポリプロピレンが、(リビング) カチオン重合時に溶媒に溶解した状態となり、カチオンとの効率的な反応を行いやすいという点から好ましい。

20 助触媒としては、高活性を発揮するものであれば特に制限はない。一般的には、メチルアルミノキサン等のアルキルアルミノキサンが用いられるが、パーフルオロトリフェニルボランやパーフルオロテトラフェニルボレート等のホウ素化合物、さらには、最近報告されている超高活性のアルキルアルミノキサン (International Symposium on Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis at Tokyo Institute of Technology, 2001/3/21-24, OP-54)
25)、粘土鉱物 (US5308811) や塩化マグネシウム (特開平6-1724)

助触媒がアルキルアルミノキサンの場合、触媒の金属に対するアルミニウムの
30 比は、10~2000が好ましく、特に20~1000が好ましい。助触媒がホ

ウ素化合物の場合、触媒／ホウ素化合物のモル比は、 $1/0.1 \sim 1/10$ 、好ましくは $1/0.5 \sim 1/2$ 、特に好ましくは $1/0.75 \sim 1/1.25$ である。

トリオクチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム等のアルキルアルミニウムが、スカベンジャー（水分や不純物の補足剤）として存在していてもよい。即ち、系中や溶媒中に含まれる水分や不純物は少ない方が、重合活性のためには好ましい。同様に重合雰囲気には、乾燥窒素や乾燥アルゴン等の不活性気体を用いるのが好ましい。

溶媒としては、脂肪族または芳香族溶媒がよく、これらはハロゲン化されていてもよい。例としては、トルエン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ブチルクロリド、塩化メチレンが挙げられる。これらは混合されていてもよい。さらにプロピレン等のモノマーを溶媒の代わりに用いてもよい。

重合温度は、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、特に $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ が、ビニリデン末端が生成しやすく、適度な分子量のポリオレフィンが得られるという点から好ましい。低温では、ビニリデン末端の生成の原因である β -脱離がおこりにくく、また重合活性も低くなる傾向があり、高温では、 β -脱離が頻発し、重合度が低くなる傾向がある。なお、好ましい数平均分子量は、 $1000 \sim 100000$ 、好ましくは $2000 \sim 50000$ 、より好ましくは $3000 \sim 30000$ である。

また、常圧 $\sim 10\text{MPa}$ の圧力が系を扱いやすく、好ましい。重合時間は通常、 $30\text{分} \sim 100\text{時間}$ 、好ましくは $1\text{時間} \sim 24\text{時間}$ である。

オレフィンモノマーの使用量としては、制限はないが、モノマー／活性種（触媒または助触媒のうち少ない方の量になる）がモル比で $10 \sim 109$ 、さらには $100 \sim 107$ 、とくには $1000 \sim 105$ とするのが好ましい。当該モル比が小さすぎると、重合度の小さい重合体しか得られなくなり、大きすぎると、モノマーに対するポリマーの収率が低くなる傾向が生ずる。

オレフィンモノマーとしては、特に制限はないが、主としてプロピレンを使用することができ、単独でも使用できるが、共重合可能な他のモノマーを併用することもできる。プロピレンと共重合可能な他のモノマーは、炭素数 $2 \sim 20$ のオレフィンであれば特に制限はなく、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセ

ン、1-オクテン、1-デセン、1-ヘキサデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロヘキサン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、ノルボルネン等が挙げられる。また、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 5-シクロオクタジエン、ノルボルナジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、ジメタノオクタヒドロナフタリン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン等のジエンを併用してもよい。これらプロピレンと共重合可能なモノマーの使用量に特に制限はないが、一般式(1)において $R=Me$ が特に好ましいという観点から、50重量%以下であることが好ましく、25重量%以下が特に好ましい。特にエチレンや非共役ジエンが共重合されたポリオレフィンマクロモノマーを用いることにより、得られたグラフト及び/またはブロック共重合体のラジカル架橋性やラジカル反応性が高くなり、パーオキシド等によるラジカル架橋物や極性ビニルモノマー(無水マレイン酸、グリシジルメタクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、スチレン等)による変性物が得られやすくなり、得られた変性物には反応性、接着性、塗装性などの極性が付与される。

なお、ビニリデン末端のポリプロピレンマクロモノマーは、ポリプロピレンの熱分解によっても得られる。機能材料(1997), 17(10), 5-12、*Macromolecules*(1995), 28(24), 7973-7978、*Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*(1979) 20, 924等に準ずればよいが、この場合のプロピレンマクロモノマーは、主として両末端にビニリデン基を有する。

(イソブチレンを主体とする重合体セグメント)

一方、イソブチレンを主体とするモノマーはビニリデン末端のポリオレフィンマクロモノマー存在下にカチオン重合されるが、リビングカチオン重合されるのが好ましい。リビングカチオン重合は例えば、特開平11-293083に準じた方法を用いればよいが、これのみに制限されない。このような方法を用いれば、比較的効率的にポリイソブチレン-ポリオレフィン共重合体を得ることができる。

イソブチレンを主体とするモノマーのカチオン重合が実質的に終了した後にビ

ニリデン末端のポリオレフィンマクロモノマーを添加した場合には、実質的にブロック共重合体を得られる。イソブチレンを主体とするモノマーのカチオン重合開始前あるいは重合中にビニリデン末端のポリオレフィンマクロモノマーを添加した場合には、グラフト及び／またはブロック共重合体を得られる。

- 5 イソブチレンを主体とする重合体ブロックは、イソブチレン単独でもかまわないが、イソブチレンを60重量%以上含有しておれば、イソブチレン以外のモノマーを用いてもよい。それらはカチオン重合可能なモノマーであれば特に限定されない。芳香族ビニル類、ビニルエーテル類、シラン類、ビニルカルバゾール、 β -ピネン、アセナフチレン、脂肪族オレフィン類、ジエン類等のモノマーが例示できる。これらは1種または2種以上組み合わせて使用される。

- 特に芳香族ビニル系モノマーとしては、スチレン、*o*-、*m*-または*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、2, 6-ジメチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、 α -メチル-*o*-メチルスチレン、 α -メチル-*m*-メチルスチレン、 α -メチル-*p*-メチルスチレン、 β -メチル-*o*-メチルスチレン、 β -メチル-*m*-メチルスチレン、 β -メチル-*p*-メチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、 α -メチル-2, 6-ジメチルスチレン、 α -メチル-2, 4-ジメチルスチレン、 β -メチル-2, 6-ジメチルスチレン、 β -メチル-2, 4-ジメチルスチレン、*o*-、*m*-または*p*-クロロスチレン、2, 6-ジクロロスチレン、2, 4-ジクロロスチレン、 α -クロロ-*o*-クロロスチレン、 α -クロロ-*m*-クロロスチレン、 α -クロロ-*p*-クロロスチレン、 β -クロロ-*o*-クロロスチレン、 β -クロロ-*m*-クロロスチレン、 β -クロロ-*p*-クロロスチレン、2, 4, 6-トリクロロスチレン、 α -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 α -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、*o*-、*m*-または*p*-*t*-ブチルスチレン、*o*-、*m*-または*p*-メトキシスチレン、*o*-、*m*-または*p*-クロロメチルスチレン、*o*-、*m*-または*p*-ブロモメチルスチレン、シリル基で置換されたスチレン誘導体、インデン、ビニルナフタレン等が挙げられる。

- 芳香族ビニル系モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、インデンからなる群から選ばれる1種以上のモノマーを使用するこ

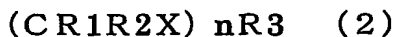
とが好ましく、コストの面からスチレン、 α -メチルスチレン、あるいはこれらの混合物を用いることが特に好ましい。芳香族ビニル単量体は特に屈折率の調節にも好ましく用いられる。

ビニルエーテル系モノマーとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、(n-, イソ) プロピルビニルエーテル、(n-, sec-, tert-, イソ) ブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテル等が挙げられる。

シラン系モノマーとしては、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

またポリイソブチレン-ポリオレフィン共重合体の数平均分子量にも特に制限はないが、流動性、加工性、物性等の面から、20000~500000であることが好ましく、50000~300000であることが特に好ましい。

リビングカチオン重合の方法、即ちポリイソブチレン-ポリオレフィン共重合体の製造方法については特に制限はないが、例えば、下記一般式(2)で表される化合物の存在下に、イソブチレンを主体とするモノマーを重合させることにより得られる。



[式中Xはハロゲン原子、炭素数1~6のアルコキシ基またはアシロキシ基から選ばれる置換基、R₁、R₂はそれぞれ水素原子または炭素数1~6の1価炭化水素基でR₁、R₂は同一であっても異なっても良く、R₃は多価芳香族炭化水素基または多価脂肪族炭化水素基であり、nは1~6の自然数を示す。]

上記一般式(2)で表わされる化合物は開始剤となるものでルイス酸等の存在下炭素陽イオンを生成し、カチオン重合の開始点になると考えられる。本発明で用いられる一般式(2)の化合物の例としては、次のような化合物等が挙げられる。

(1-クロルー1-メチルエチル) ベンゼン [$C_6H_5C(CH_3)_2C_1$]、1, 4-ビス (1-クロルー1-メチルエチル) ベンゼン [$1, 4-C_1(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2C_1$]、1, 3-ビス (1-クロルー1-メチルエチル) ベンゼン [$1, 3-C_1(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2C_1$]、1, 3, 5-トリス (1-クロルー1-メチルエチル) ベンゼン [$1, 3, 5-(C_1C(CH_3)_2)C_6H_3$]、1, 3-ビス (1-クロルー1-メチルエチル) -5-(tert-ブチル) ベンゼン [$1, 3-(C(CH_3)_2C_1)-2-5-(C(CH_3)_3)C_6H_3$]

これらの中でも特に好ましいのはビス (1-クロルー1-メチルエチル) ベンゼン [$C_6H_4(C(CH_3)_2C_1)_2$]、トリス (1-クロルー1-メチルエチル) ベンゼン [$(C_1C(CH_3)_2)C_6H_3$] である。[なおビス (1-クロルー1-メチルエチル) ベンゼンは、ビス (α -クロロイソプロピル) ベンゼン、ビス (2-クロロー2-プロピル) ベンゼンあるいはジクミルクロライドとも呼ばれ、トリス (1-クロルー1-メチルエチル) ベンゼンは、トリス (α -クロロイソプロピル) ベンゼン、トリス (2-クロロー2-プロピル) ベンゼンあるいはトリクミルクロライドとも呼ばれる]。

さらにルイス酸触媒を共存させることもできる。このようなルイス酸としてはカチオン重合に使用できるものであれば良く、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 BCl_3 、 BF_3 、 $BF_3 \cdot OEt_2$ 、 $SnCl_4$ 、 $SbCl_5$ 、 SbF_5 、 WCl_6 、 $TaCl_5$ 、 $VC15$ 、 $FeCl_3$ 、 $ZnBr_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 等の金属ハロゲン化物； Et_2AlCl 、 $EtAlCl_2$ 等の有機金属ハロゲン化物を好適に使用することができる。中でも触媒としての能力、工業的な入手の容易さを考えた場合、 $TiCl_4$ 、 BCl_3 、 $SnCl_4$ が好ましい。ルイス酸の使用量は、特に限定されないが、使用するモノマーの重合特性あるいは重合濃度等を鑑みて設定することができる。通常は一般式 (2) で表される化合物に対して0.1～200モル当量使用することができ、好ましくは1～100モル当量の範囲である。

さらに必要に応じて電子供与体成分を共存させることもできる。この電子供与体成分は、カチオン重合に際して、成長炭素カチオンを安定化させる効果及び／または系中のプロトンをトラップする効果があるものと考えられており、電子供与体の添加によって分子量分布の狭い構造が制御された重合体が生成する。使用

可能な電子供与体成分としては特に限定されないが、例えば、 α -ピコリン、ジ-*t*-ブチルピリジンなどのピリジン類、トリエチルアミンなどのアミン類、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、エステル類、リン系化合物またはテトライソプロポキシチタンなどの金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物等を挙げることができる。

重合は必要に応じて有機溶媒中で行うことができ、有機溶媒としてはカチオン重合を本質的に阻害しなければ特に制約なく使用することができる。具体的には、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化エチル、ジクロロエタン、*n*-プロピルクロライド、*n*-ブチルクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖式脂肪族炭化水素類；2-メチルプロパン、2-メチルブタン、2, 3, 3-トリメチルペンタン、2, 2, 5-トリメチルヘキサン等の分岐式脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類；石油留分を水添精製したパラフィン油等を挙げることができる。

これらの溶媒は、重合特性および生成する重合体の溶解性等のバランスを考慮して単独または2種以上を組み合わせ使用される。

上記溶媒の使用量は、得られる重合体溶液の粘度や除熱の容易さを考慮して、重合体の濃度が1～50重量%、好ましくは5～35重量%となるように決定される。

実際の重合を行うに当たっては、各成分を冷却下例えば-100℃以上0℃未満の温度で混合する。エネルギーコストと重合の安定性を釣り合わせるために、特に好ましい温度範囲は-30℃～-80℃である。

本発明のポリイソブチレン-ポリオレフィン共重合体中の化学結合（導入）されたポリオレフィンマクロモノマーの割合は、特に制限はなく任意に選択することができるが、共重合体100重量%に対して、1～90重量%、好ましくは10～60重量%である。

本発明のポリイソブチレン-ポリオレフィン共重合体1分子に含まれるポリオレフィンマクロモノマーの数は、0.1～50、好ましくは1～20である。

なお、ポリイソブチレンーポリオレフィン共重合体は、全重量に対して、未転化のポリオレフィンマクロモノマーやポリイソブチレンフリーポリマーを含有する場合があるが、未転化のマクロモノマーやフリーポリマーを実質的に含まないのが好ましく、各種の重合条件の調整により達成しうる。

5 (ポリオレフィン系樹脂)

本発明のポリイソブチレンーポリオレフィン共重合体は、ポリオレフィン系樹脂を含有させた組成物としても使用できる。ポリオレフィン系樹脂としては、 α -オレフィンの単独重合体、ランダム共重合体、ブロック共重合体およびそれらの混合物、または α -オレフィンと他の不飽和モノマーとのランダム共重合体、
10 ブロック共重合体、グラフト共重合体およびこれら重合体をハロゲン化、酸化またはスルホン化等変性したものを1種または2種以上組み合わせて使用できる。具体的には、ポリエチレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体、エチレンーブテン共重合体、エチレンーヘキセン共重合体、エチレンーオクテン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、エチレンーメチルメタクリレート共重合体、
15 エチレンーエチルアクリレート共重合体、塩素化ポリエチレン等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンーエチレンランダム共重合体、プロピレンーブチレンランダム共重合体、プロピレンーヘキセンランダム共重合体、プロピレンーオクテンランダム共重合体、プロピレンーエチレンブロック共重合体、塩素化ポリプロピレン等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリイソブチレン、
20 ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、ポリメチルペンテン、環状オレフィンの(共)重合体等が例示できる。これらの中でコスト、熱可塑性樹脂の物性バランスの点からポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、特に後述のようにポリプロピレン、プロピレンランダム共重合体(ランダムポリプロピレン)が好ましく使用できる。
25

ポリオレフィン系樹脂の配合量は、上記ポリイソブチレンーポリオレフィン共重合体100重量部に対して、5~2000重量部、好ましくは30~1000重量部、さらに好ましくは20~500重量部である。5重量部未満の場合は、得られる熱可塑性樹脂組成物の機械強度・成形加工性が低下し、2000重量部
30 を超えると得られる熱可塑性樹脂組成物のゴムのな感触が低下してしまう。

(その他の配合剤)

さらに本発明の樹脂組成物には、物性改良あるいは経済上のメリットから軟化剤、充填材を配合することができる。

このような軟化剤としては鉱物油系、植物油系、合成系等の各種ゴム用または樹脂用軟化剤が挙げられる。鉱物油系としては、ナフテン系、パラフィン系等のプロセスオイル等が、植物油系としては、ひまし油、綿実油、あまみ油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、木ろう、パインオイル、オリーブ油等が、合成系としてはポリブテン、低分子量ポリブタジエン等が例示できる。これらの中でも相溶性あるいは物性バランスの点から、パラフィン系プロセスオイルまたはポリブテンが好ましく用いられる。これら軟化剤は所望の粘度および物性を得るために2種以上を適宜組み合わせ使用することも可能である。

軟化剤の配合量は、上記ポリイソブチレンーポリオレフィン共重合体100重量部に対して、5～1000重量部、好ましくは10～500重量部、さらに好ましくは20～300重量部である。5重量部未満の場合は、得られる熱可塑性樹脂組成物のゴムのな感触が低下し、1000重量部を超えると軟化剤のブリードアウトが発生する傾向にある。

好適な充填材としては、クレー、珪藻土、シリカ、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、金属酸化物、マイカ、グラファイト、水酸化アルミニウム等の鱗片状無機充填材、各種の金属粉、木片、ガラス粉、セラミックス粉、カーボンブラック、粒状ないし粉末ポリマー等の粒状ないし粉末状固体充填材、その他の各種の天然または人工の短繊維、長繊維等が例示できる。また中空フィラー、例えば、ガラスバルーン、シリカバルーン等の無機中空フィラー、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン共重合体からなる有機中空フィラーを配合することにより、軽量化を図ることができる。更に軽量化、衝撃吸収性等の各種物性の改善のために、各種発泡剤を混入させることも可能であり、また、混合時等に機械的に気体を混ぜ込むことも可能である。

また本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、酸化防止剤及び／または紫外線吸収剤を配合することができる。さらに他の添加剤として難燃剤、抗菌剤、光安定剤、着色剤、流動性改良剤、滑剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、架橋剤、架橋助剤等を添加することができ、これらは1種または2種以上を組

み合わせて使用可能である。さらに本発明の熱可塑性樹脂組成物の性能を損なわない範囲であれば、各種熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性エラストマー等を配合しても良い。

5 本発明の場合の上記ポリイソブチレンーポリオレフィン共重合体（概して透明な生成物である）とポリオレフィン系樹脂の組成物、特にポリプロピレンあるいはプロピレンランダム共重合体の組成物は、透明で（濁度は低く）軟質あるいは耐衝撃性は高く、ガスバリア性を有する。ポリプロピレンあるいはプロピレンランダム共重合体としては非晶性あるいは結晶性のどちらでもよいが、成形体が得られやすいという点からは結晶性が好ましい。なお、ポリイソブチレンーポリオ
10 レフィン共重合体は、未転化のポリオレフィンマクロモノマーあるいはポリイソブチレンフリーポリマーを含み得るものである。また、この組成物には、ポリイソブチレン（PIB）、イソブチレンーイソプレンゴム（IIR）、ハロゲン化IIR等のイソブチレン系ゴムが添加されていてもよい。そのような場合でも、共重合体は相溶化剤として作用し、比較的透明で、軟質あるいは耐衝撃性の高い
15 、ガスバリア性を有する組成物が得られる。これらの添加は、一般的な熔融混練プロセスで行うのが好ましい。特に、結晶性のポリプロピレンあるいはプロピレンランダム共重合体を添加する場合、ポリプロピレン系樹脂用の造核剤（例えば、ソルビトール系造核剤；新日本理化製ゲルオールMD、ゲルオールDH、ミリケン製ミラード3940、ミラード3988、リン酸エステル系造核剤；旭電化
20 製アデカスタブNA-11、アデカスタブNA-21）も添加することにより、さらに透明で、軟質あるいは耐衝撃性の高い、ガスバリア性を有する組成物が得られる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の添加方法、混練方法といった製造方法には、特に制限はなく、公知の方法を適用することができる。例えば、前記の各成分およ
25 び所望により添加剤成分を加熱混練機、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、プラベンダー、ニーダー、高剪断型ミキサー等を用いて熔融混練することで製造することができる。また各成分の混練順序は特に限定されず、使用する装置、作業性あるいは得られる熱可塑性樹脂組成物の物性に
30 応じて決定することができる。

実施例

以下実施例により本発明をさらに具体的に説明する。尚、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更実施可能である。

- 5 本発明でいう濁度は、日本電色工業、Model NDH-300Aを用いて積分球式光電光度法（JISK 7105）により測定したものをいい、ヘイズ値ともいう。なお濁度は、光がサンプル内をまっすぐに通り抜けずに、散乱および吸収される光学特性と定義されている。また硬度はJISK 6253に準拠し、試験片はプレスシート（6mm厚）を用いた。

10 （製造例1）（ビニリデン末端のポリプロピレンマクロモノマー）

- 窒素置換した100mLオートクレーブに、脱水トルエン33.7mL、メチルアルミノキサン（MAO：東ソーファインケム製、PMAO-L）（A1として）3.3mmol、ジルコノセンジクロリド（Cp₂ZrCl₂：Aldrich製）6.7μmolを仕込み、ドライアイス／メタノールバスで冷却した。若干系を減圧状態にしてプロピレン446mmolを導入した。氷浴を用いて0℃
15 で6時間重合させた後、500mLの塩酸メタノール溶液に重合溶液を投入し、析出分を回収した。

- 収量11.6g、収率62.0%。GPC（クロロホルム、40℃、PS換算）によれば、数平均分子量（M_n）8430、分子量分散度（M_w/M_n）1.6
20 1であった。1H-NMR（300MHz、重クロロホルム）で4.7ppm付近にビニリデンプロトンを確認した。

（製造例2～7）

製造例1と同様の手順でビニリデン末端のポリプロピレンマクロモノマーを合成した。製造例1と合わせ、合成条件を表1に、結果を表2に示す。

表 1

	Cp ₂ MtCl ₂ (μmol)	MAO (mmol)(Al)	toluene (mL)	propylene (mmol)	重合温 度 (°C)	重合時間 (時間)
製造例1	6.7(Zr)	3.3	33.7	446	0	6
製造例2	6.7(Zr)	3.3	33.7	446	0	8
製造例3	6.7(Zr)	3.3	33.7	357	0	7
製造例4	20(Hf)	10	84	1070	室温	6
製造例5	20(Hf)	10	84	1070	室温	6
製造例6	20(Zr)	10	84	1070	0	6
製造例7	20(Zr)	10	84	1070	0	6

表 2

	Yield (g)	Mn	Mw/Mn
製造例1	11.6	8430	1.61
製造例2	11.6	6020	1.97
製造例3	9.35	7550	1.48
製造例4	23.0	30300	1.59
製造例5	30.6	24100	1.80
製造例6	20.0	4550	1.40
製造例7	20.4	4760	1.44

5

(実施例1) (ポリイソブチレンーポリプロピレン共重合体)

窒素置換した500mLセパラブルフラスコに、脱水ブチルクロリド187.3mL、脱水ヘキサン20.8mLを仕込み、ドライアイス/メタノールバスで73℃に冷却した。イソブチレン (IB:クラレ製) 688mmolを導入した後、p-ジクミルクロリド (p-DiCumCl) 0.84mmol、α-ピコリン (α-Py:和光純薬製) 1.51mmol、四塩化チタン (TiCl₄:和光純薬製) 5.46mmolを添加して85分重合させた。製造例1で合成した末端ビニリデンポリプロピレンマクロモノマー (v-PP) 10.8gと脱水ブチルクロリド28.1mL、脱水ヘキサン3.12mL、α-ピコリン0.227mmolの溶液を滴下してその後4時間反応させた。反応溶液に若干のメタノールを加えて系を失活させた後、3回水洗した。溶媒を留去してポリマーを得た。

10

15

収量44.4g、収率89.8%。GPC (クロロホルム、40℃、PS換算)

によれば、数平均分子量 (M_n) 55300、分子量分散度 (M_w/M_n) 1.20であった。

(実施例2～8)

実施例1と同様の手順でポリイソブチレンーポリプロピレン共重合体を合成した

5。実施例1と合わせ、合成条件を表3に、結果を表4に示す。

表3

	p-DiCumCl (mmol)	TiCl ₄ (mmol)	α -Py (mmol)	IB (mmol)	IB重合 温度 (°C)	IB 重 合 時 間 (分)	v-PP (g)	α -Py (mmol)	反 応 温 度 (°C)	反 応 時 間 (時 間)
実施例1	0.84	5.46	1.51	688	-73	85	10.8(製造例1)	0.227	-73	4
実施例2	1.13	7.31	2.02	688	-73	100	10.5(製造例2)	1.01	-73	6
実施例3	0.367	14.7	3.67	688	-74	65	3.63(製造例3)	1.84	-74	6
実施例4	0.367	14.7	3.67	688	-73	80	16(製造例4)	1.84	-73	5
実施例5	0.367	14.7	3.67	688	-73	注	12.9(製造例5)	1.84	-73	7
実施例6	0.367	14.7	3.67	688	-74	注	12.8(製造例6)	1.84	-74	7.5
実施例7	0.184	14.7	3.67	688	-73	注	12.8(製造例7)	1.84	-73	7
実施例8	0.184	14.7	1.84	688	-72	注	10(製造例7)	1.84	-72	7.5

注：IB重合開始前に系に添加した。

表4

	Yield (g)	Mn	Mw/Mn
実施例1	44.4	55300	1.20
実施例2	50.0	51300	1.17
実施例3	40.4	102000	1.18
実施例4	55.0	124000	1.16
実施例5	53.6	120000	1.27
実施例6	53.5	78900	1.39
実施例7	52.0	86000	1.51
実施例8	51.4	92000	1.49

(実施例9、10)(組成物)

ランダムポリプロピレン (グラントポリマー製 J 226EA、MI 20) 20

gと実施例1で合成したポリイソブチレンーポリプロピレン共重合体3g、6gを各々容量30mlのプラストミル（東洋精機製）に投入し、200℃、100回転で10分間混練した。その後、一般的な方法に従い、1mm厚のスペーサーを用いてプレスシートを作成した（作成条件：200℃、無圧、10分→同、1kgf/m²、10分→同、50kgf/m²、10分→室温、50kgf/m²、5分）。

プレスシートの濁度（ヘイズ）は各々32%、33%であった。また硬度（Shore D、15s）については、各々48、42であった。結果を表5にまとめて示す。ヘイズ、硬度共に低い値を有するという点で、これらは後述する比較例に比べて優れている。

（実施例11～19）

実施例9、10と同じ手順で組成物を作製した。条件及び結果について表5に示す。

表5

	組 成 (g/g)	Hz (%)	硬度
実施例9	ランダムポリプロピレン/実施例1の共重合体(20/3)	32	48
実施例10	ランダムポリプロピレン/実施例1の共重合体(20/6)	33	42
実施例11	ランダムポリプロピレン/実施例2の共重合体(20/3)	36	44
実施例12	ランダムポリプロピレン/実施例2の共重合体(20/6)	34	46
実施例13	ランダムポリプロピレン/実施例3の共重合体(20/6)	29	39
実施例14	ランダムポリプロピレン/実施例4の共重合体(20/3)	27	46
実施例15	ランダムポリプロピレン/実施例4の共重合体(20/6)	28	46
実施例16	ランダムポリプロピレン/実施例5の共重合体(20/6)	27	48
実施例17	ランダムポリプロピレン/実施例6の共重合体(20/6)	23	48
実施例18	ランダムポリプロピレン/実施例7の共重合体(20/6)	26	43
実施例19	ランダムポリプロピレン/実施例8の共重合体(20/6)	27	46

（比較例1～3）

実施例9、10と同様の手順でランダムポリプロピレンのみの混練物、ランダムポリプロピレン／ブチルゴム（日本ブチル製ブチル065、Mn130000）＝20g／3gの組成物、ランダムポリプロピレン／ポリイソブチレン（両末端はアリル基、Mn45000）＝20g／3gの組成物、を各々作製した。プレスシートの濁度（ヘイズ）は各々31%、47%、42%であり、硬度は各々58、50、43であった。結果を表6に示す。

表 6

	組 成 (g/g)	Hz (%)	硬度
比較例1	ランダムポリプロピレン(20)	31	58
比較例2	ランダムポリプロピレン/ブチルゴム(20/3)	47	50
比較例3	ランダムポリプロピレン/ポリイソブチレン(20/3)	42	43

産業上の利用可能性

- 5 以上のように、ビニリデン末端のポリオレフィンマクロモノマー存在下に、イソブチレンを主体とするモノマーのリビングカチオン重合を行うことにより、分子量分散度の比較的小さいポリイソブチレンーポリオレフィン共重合体を得られることがわかる。また、市販のポリプロピレンあるいはプロピレン共重合体に添加することで、透明で軟質なポリプロピレン系組成物が得られることがわかる。
- 10 これらには衝撃振動吸収性や気体液体バリア性等の特性も期待され、軟質塩ビ代替用途に適した素材であることは明白である。

15

20

25

請求の範囲

1. ビニリデン末端のポリオレフィンマクロモノマー存在下にカチオン重合を行い、
5 イソブチレンを主体とする重合体セグメントを生成せしめることにより得られる
 ポリイソブチレンーポリオレフィン共重合体。
2. カチオン重合が、リビングカチオン重合である請求項 1 記載のポリイソブチレ
 ンーポリオレフィン共重合体。
3. ビニリデン末端のポリオレフィンマクロモノマーが、ビニリデン末端のポリプ
10 ロピレンマクロモノマーである請求項 1 または 2 記載のポリイソブチレンーポリ
 オレフィン共重合体。
4. 請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のポリイソブチレンーポリオレフィン共
 重合体と、ポリオレフィン系樹脂を含有する組成物。
5. ポリオレフィン系樹脂がポリプロピレン、プロピレン共重合体またはそれらの
15 混合物である請求項 4 記載の組成物。
6. ビニリデン末端のポリオレフィンマクロモノマー存在下にチオン重合すること
 によりイソブチレンを主体とする重合体セグメントを得ることを特徴とするポリ
 イソブチレンーポリオレフィン共重合体の製造方法。
7. カチオン重合が、リビングカチオン重合である請求項 6 記載のポリイソブチ
20 レンーポリオレフィン共重合体の製造方法。
8. ビニリデン末端のポリオレフィンマクロモノマーが、ビニリデン末端のポリプ
 ロピレンマクロモノマーである請求項 6 または 7 記載のポリイソブチレンーポリ
 オレフィン共重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14568

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F290/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F290/00-290/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 864593 A (BASF AG.), 16 September, 1998 (16.09.98), Claims & DE 19709667 A & JP 10-316711 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16 February, 2004 (16.02.04)

Date of mailing of the international search report
02 March, 2004 (02.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14568

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 3786116 A (R. Milkovich), 15 January, 1974 (15.01.74), Claims</p> <p>& US 3832423 A & US 3842050 A & US 3842057 A & US 3842058 A & US 3742059 A & US 3842146 A & US 3846393 A & US 3862010 A & US 3862267 A & US 3862077 A & US 3862097 A & US 3862098 A & US 3862102 A & US 3879494 A & US 3928255 A & US 3989768 A & US 4085168 A & GB 1392612 A & GB 1432782 A & GB 1432783 A & GB 1496931 A & DE 2208340 A & DE 2318809 A & DE 2500494 A & DE 2265744 A & JP 49-30462 A & JP 50-116586 A & JP 51-125186 A & JP 54-33589 A & JP 54-21871 B & JP 60-186516 A & BE 779589 A & BE 798165 A & BE 824306 A & AU 7723875 A & NL 7202231 A & NL 7305190 A & NL 7500340 A & FR 2127676 A & FR 2197908 A & FR 2273018 A & ZA 7200820 A & ZA 7302134 A & ZA 7500145 A & IT 947575 B & IT 982767 B & IT 982767 A & IT 1030092 B & DD 108102 A & DD 108102 C & DD 111685 A & DD 111685 C & DD 116461 A & ES 400008 A & ES 413669 A & ES 433703 A & ES 439947 A & FI 750060 A & FI 57267 B & NO 750074 A & NO 142867 B & NO 142868 B & SE 7500142 A & SE 7600251 A & SE 7605560 A & SE 405010 B & SE 417101 B & SE 8300048 A & DK 3775 A & DK 160151 B & BR 7500129 A & AT 329473 A & AT 144772 A & AT 467876 A & AT 15475 A & NZ 176356 A & CA 1037636 A & CA 1037635 A & CA 1060140 A & CA 1083290 A & CH 606120 A & CH 614963 A & SU 671734 A & SU 694078 A & CS 194160 A & CS 194178 A & CS 194179 A & CS 194178 P & CS 194179 P</p>	1-8
A	<p>WO 03/020779 A (Kaneka Corp.), 13 March, 2003 (13.03.03), Claims & JP 15-147032 A</p>	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷: C08F290/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷: C08F290/00-290/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 864593 A (BASF AKTIENGESSELL SCHFT), 1998. 09. 16, Claims &DE 19709667 A &JP 10-316711 A	1-8
A	US 3786116 A (R. Milkovich) 1974. 01. 15, Claims &US 3832423 A &US 3842050 A &US 3842057 A &US 3842058 A &US 3842059 A &US 3842146 A &US 3846393 A &US 3862010 A	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 02. 2004

国際調査報告の発送日

02. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野 寺 務

4J

8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献					
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示				関連する 請求の範囲の番号
	&US 3862267 A	&US 3862077 A			
	&US 3862097 A	&US 3862098 A			
	&US 3862102 A	&US 3879494 A			
	&US 3928255 A	&US 3989768 A			
	&US 4085168 A	&GB 1392612 A			
	&GB 1432782 A	&GB 1432783 A			
	&GB 1496931 A	&DE 2208340 A			
	&DE 2318809 A	&DE 2500494 A			
	&DE 2265744 A	&JP 49-30462 A			
	&JP 50-116586 A	&JP 51-125186 A			
	&JP 54-33589 A	&JP 54-21871 B			
	&JP 60-186516 A	&BE 779589 A			
	&BE 798165 A	&BE 824306 A			
	&AU 7723875 A	&NL 7202231 A			
	&NL 7305190 A	&NL 7500340 A			
	&FR 2127676 A	&FR 2197908 A			
	&FR 2273018 A	&ZA 7200820 A			
	&ZA 7302134 A	&ZA 7500145 A			
	&IT 947575 B	&IT 982767 B			
	&IT 982767 A	&IT 1030092 B			
	&DD 108102 A	&DD 108102 C			
	&DD 111685 A	&DD 111685 C			
	&DD 116461 A	&ES 400008 A			
	&ES 413669 A	&ES 433703 A			
	&ES 439947 A	&FI 750060 A			
	&FI 57267 B	&NO 750074 A			
	&NO 142867 B	&NO 142868 B			
	&SE 7500142 A	&SE 7600251 A			
	&SE 7605560 A	&SE 405010 B			
	&SE 417101 B	&SE 8300048 A			
	&DK 3775 A	&DK 160151 B			
	&BR 7500129 A	&AT 329473 A			
	&AT 144772 A	&AT 467876 A			
	&AT 15475 A	&NZ 176356 A			
	&CA 1037636 A	&CA 1037635 A			
	&CA 1060140 A	&CA 1083290 A			
	&CH 606120 A	&CH 614963 A			
	&SU 671734 A	&SU 694078 A			
	&CS 194160 A	&CS 194178 A			
	&CS 194179 A	&CS 194178 P			
	&CS 194179 P				
A	WO 03/020779 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003. 03. 13, 特許請求の範囲 &JP 15-147032 A				1-8